

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月15日

出願番号
Application Number: 特願2002-205869

[ST. 10/C]: [JP 2002-205869]

REC'D 29 AUG 2003
WPO PCT

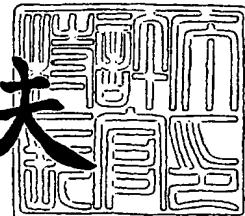
出願人
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001793
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 C09J 7/00
C09J183/05
C09J183/07
H01L 21/52

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・
シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ストウ マナブ

【氏名】 須藤 学

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・
シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ウシオ ヨシト

【氏名】 潮 嘉人

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・
シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 アジサワ トヨヒコ

【氏名】 藤澤 豊彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・
シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ミネ カツシ

【氏名】 峰 勝利

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコーン系接着性シート、半導体チップと該チップ取付部の接着方法、および半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有し、他の片面に前記組成物層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するシリコーン系接着性シート。

【請求項 2】 粘土状硬化性シリコーン組成物の J I S K 6249 に規定の可塑度がいずれも 100～800 である、請求項 1 記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項 3】 粘土状硬化性シリコーン組成物がいずれもヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物である、請求項 1 記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項 4】 ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物が、いずれも、(A)一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)充填剤、(C)一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(D)接着促進剤、および(E)ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物である、請求項 3 記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項 5】 シリコーン系接着性シートの少なくとも片面に保護フィルムを有する、請求項 1 記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項 6】 片面にシリコーン硬化物層を有し、他の片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するシリコーン系接着性シート。

【請求項 7】 粘土状硬化性シリコーン組成物の J I S K 6249 に規定の可塑度が 100～800 である、請求項 6 記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項 8】 粘土状硬化性シリコーン組成物がヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物である、請求項 6 記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項 9】 ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物が、(A)一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)充填

剤、(C)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(D)接着促進剤、および(E)ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物である、請求項8記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項10】 シリコーン系接着性シートの少なくとも片面に保護フィルムを有する、請求項6記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項11】 半導体チップを該チップ取付部に接着する方法であつて、
①ウェーハに接着したシリコーン硬化物層、該硬化物層に密着した粘土状硬化性シリコーン組成物層、該組成物層に密着した保護フィルム、および該フィルムに粘着した粘着シートからなる積層体をダイシングして半導体チップを作製し、②該チップから前記保護フィルムおよび前記粘着シートを剥離した後、③前記組成物層を介して前記半導体チップを該チップ取付部に圧着し、次いで④前記組成物層を硬化することを特徴とする、半導体チップと該チップ取付部の接着方法。

【請求項12】 ウェーハに接着したシリコーン硬化物層、および該硬化物層に密着した粘土状硬化性シリコーン組成物層からなる積層体が、ウェーハに密着した粘土状硬化性シリコーン組成物(I)層、および該組成物(I)層に密着し、該組成物(I)層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層からなる積層体を、該組成物(II)層を硬化しないようにして前記組成物(I)層を硬化して形成されたことを特徴とする、請求項11記載の半導体チップと該チップ取付部の接着方法。

【請求項13】 粘土状硬化性シリコーン組成物(I)および(II)のJIS K 6249に規定の可塑度がいずれも100～800である、請求項12記載の半導体チップと該チップ取付部の接着方法。

【請求項14】 粘土状硬化性シリコーン組成物(I)および(II)がいずれもヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物である、請求項12記載の半導体チップと該チップ取付部の接着方法。

【請求項15】 ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物が、いずれも、(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)充填剤、(C)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有

するオルガノポリシロキサン、(D)接着促進剤、および(E)ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物である、請求項14記載の半導体チップと該チップ取付部の接着方法。

【請求項16】 片面に粘土状硬化性シリコーン組成物(I)層を有し、他の片面に前記組成物(I)層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層を有するシリコーン系接着性シートにより、(i)前記組成物(I)層を半導体チップに接触した状態で、前記組成物(II)層を硬化させないようにして前記組成物(I)層を硬化し、次いで、前記組成物(II)層を半導体チップ取付部に接触した状態で硬化してなるか、または(ii)前記組成物(I)層を半導体チップ取付部に接触した状態で、前記組成物(II)層を硬化しないようにして前記組成物(I)層を硬化し、次いで、前記組成物(II)層を半導体チップに接触した状態で硬化してなることを特徴とする半導体装置。

【請求項17】 粘土状硬化性シリコーン組成物のJIS K 6249に規定の可塑度がいずれも100～800である、請求項16記載の半導体装置。

【請求項18】 粘土状硬化性シリコーン組成物がいずれもヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物である、請求項16記載の半導体装置。

【請求項19】 ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物が、いずれも、(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)充填剤、(C)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(D)接着促進剤、および(E)ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物である、請求項18記載の半導体装置。

【請求項20】 片面にシリコーン硬化物層を有し、他の片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するシリコーン系接着性シートにより、(iii)前記硬化物層を半導体チップに接触した状態で、前記組成物層を硬化しないようにして前記硬化物層を接着し、次いで、前記組成物層を半導体チップ取付部に接触した状態で硬化してなるか、または(iv)前記硬化物層を半導体チップ取付部に接触した状態で、前記組成物層を硬化しないようにして前記硬化物層を接着し、次いで、前記組成物層を半導体チップに接触した状態で硬化してなることを特徴とする

半導体装置。

【請求項21】 粘土状硬化性シリコーン組成物のJIS K 6249に規定の可塑度が100～800である、請求項20記載の半導体装置。

【請求項22】 粘土状硬化性シリコーン組成物がヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物である、請求項20記載の半導体装置。

【請求項23】 ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物が、(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)充填剤、(C)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(D)接着促進剤、および(E)ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物である、請求項22記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコーン系接着性シート、半導体チップと該チップ取付部の接着方法、および半導体装置に関し、詳しくは、平滑な基材と表面に凹凸を有する基材を良好に接着することができ、かつ接着層の厚さを略均一にすることができるシリコーン系接着性シート、半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があっても、これらを良好に接着することができる半導体チップと該チップ取付部の接着方法、および半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があっても、これらが良好に接着され、信頼性が優れる半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

特開平11-12546号公報（対応米国特許第6,235,862号明細書）には、ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物を2枚の保護フィルムの間に挟んだ状態で硬化させることにより得られたシリコーン系接着性シートは半導体チップと該チップ取付部との接着に好適であることが提案されている。しかし、このようなシートは、半導体チップおよび該チップ取付部の少なくとも一方の表面に10μm以上の凹凸（ギャップ）がある場合には、このギャップフィル性能

が劣り、これらを十分に接着することができないという問題があった。

【0003】

一方、特開平10-17828号公報（対応米国特許第5942565号明細書）には、オルガノポリシロキサンと、充填剤と、接着助剤とを含有するシリコーン組成物からなり、粘土状で厚さが0.1～5mmであるシート状接着剤が提案されている。しかし、このようなシート状接着剤を用いて基材と他の基材を接着しようとすると、接着層の厚さが不均一となるという問題があった。特に、このようなシート状接着剤により半導体チップを該チップ取付部に接着した場合に、接着層の厚さが不均一となり、後のワイヤボンディング工程で不都合を生じるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、平滑な基材と表面に凹凸を有する基材を良好に接着することができ、かつ接着層の厚さを略均一にすることができるシリコーン系接着性シート、半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があっても、これらを良好に接着することができる半導体チップと該チップ取付部の接着方法、および半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があっても、これらが良好に接着され、信頼性が優れる半導体装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のシリコーン系接着性シートは、片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有し、他の片面に前記組成物層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するか、または片面にシリコーン硬化物層を有し、他の片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有することを特徴とする。

【0006】

また、本発明の半導体チップと該チップ取付部の接着方法は、①ウェーハに接着したシリコーン硬化物層、該硬化物層に密着した粘土状硬化性シリコーン組成

物層、該組成物層に密着した保護フィルム、および該フィルムに粘着した粘着シートからなる積層体をダイシングして半導体チップを作製し、②該チップから前記保護フィルムおよび前記粘着シートを剥離した後、③前記組成物層を介して前記半導体チップを該チップ取付部に圧着し、次いで④前記組成物層を硬化することを特徴とする。

【0007】

また、本発明の半導体装置は、片面に粘土状硬化性シリコーン組成物(I)層を有し、他の片面に前記組成物(I)層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層を有するシリコーン系接着性シートにより、(i)前記組成物(I)層を半導体チップに接触した状態で、前記組成物(II)層を硬化させないようにして前記組成物(I)層を硬化し、次いで、前記組成物(II)層を半導体チップ取付部に接触した状態で硬化してなるか、または(ii)前記組成物(I)層を半導体チップ取付部に接触した状態で、前記組成物(II)層を硬化しないようにして前記組成物(I)層を硬化し、次いで、前記組成物(II)層を半導体チップに接触した状態で硬化してなることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の他の半導体装置は、片面にシリコーン硬化物層を有し、他の片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するシリコーン系接着性シートにより、(i)前記硬化物層を半導体チップに接触した状態で、前記組成物層を硬化しないようにして前記硬化物層を接着し、次いで、前記組成物層を半導体チップ取付部に接触した状態で硬化してなるか、または(ii)前記硬化物層を半導体チップ取付部に接触した状態で、前記組成物層を硬化しないようにして前記硬化物層を接着し、次いで、前記組成物層を半導体チップに接触した状態で硬化してなることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

はじめに、本発明のシリコーン系接着性シートを詳細に説明する。

本発明のシリコーン系接着性シートを図1に示した。このシートは、片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層1を有し、他の片面に、前記組成物層に比べて硬

化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物層2を有している。これらの硬化性シリコーン組成物の硬化速度は、例えば、JIS K 6300に規定の振動式加硫試験機による加硫試験により、同一温度（例えば、130℃、150℃）条件下で測定した90%加硫時間 $\{t_c(90)\}$ により比較することができる。なお、この硬化速度の差は限定されないが、硬化速度の遅い硬化性シリコーン組成物の $t_c(90)$ と硬化速度の早い硬化性シリコーン組成物の $t_c(90)$ の比が、130℃において、5倍以上であることが好ましく、特には、10倍以上であることが好ましく、また、150℃において、2倍以上であることが好ましく、特には、5倍以上であることが好ましい。

【0010】

この組成物層1の厚さは限定されないが、好ましくは100μm以下であり、より好ましくは1～100μmであり、特に好ましくは1～50μmである。また、この組成物層2の厚さも限定されないが、好ましくは100μm以下であり、より好ましくは1～100μmであり、特に好ましくは1～50μmである。そして、このシートの厚さも限定されないが、好ましくは100μm以下である。

【0011】

これらの粘土状硬化性シリコーン組成物のJIS K 6249に規定の可塑度は限定されず、同じであってもよく、また異なっていてもよい。この可塑度はいずれも100～800の範囲内であることが好ましく、さらには、100～700の範囲内であることが好ましく、特には、100～500の範囲内であることが好ましい。なお、この可塑度は、JIS K 6249の規定に従って、平行板可塑度計（ウイリアムプラストメータ）により、試験片（体積2±0.02cm³の円筒状物（直径約16mm、高さ約10mm））に49±0.05Nの荷重を3分間かけた際の値である。

【0012】

これらの粘土状硬化性シリコーン組成物を硬化して得られるシリコーン硬化物の性状は限定されず、同じであってもよく、また異なっていてもよい。このシリコーン硬化物の性状はいずれもエラストマー状であることが好ましく、特には、

ゴム状であることが好ましい。また、これらの粘土状硬化性シリコーン組成物の硬化機構は限定されず、同じであってもよく、また、異なっていてもよい。この硬化性シリコーン組成物としては、ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物、縮合反応硬化性シリコーン組成物、有機過酸化物によるラジカル反応硬化性シリコーン組成物、高エネルギー線硬化性シリコーン組成物が例示される。本発明のシリコーン系接着性シートにおいて、硬化の早い硬化性シリコーン組成物および硬化の遅い硬化性シリコーン組成物はいずれもヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物であることが好ましい。

【0013】

これらのヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物は、いずれも、(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)充填剤、(C)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(D)接着促進剤、および(E)ヒドロシリル化反応用金属系触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物であることが好ましい。

【0014】

(A)成分は上記組成物の主成分であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A)成分の重量平均重合度は3,000以上であることが好ましく、その性状は生ゴム状であることが好ましい。(A)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示される。また、(A)成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。このアルケニル基の結合位置としては、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が例示される。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。なお、(A)成分が

フェニル基を含有する場合には、得られるシートに優れた耐寒性を付与し、このシートにより半導体チップを該チップ取付部に接着して得られる半導体装置の信頼性を向上させることができる。

【0015】

(B)成分は上記組成物の流動性を低下させたり、上記組成物を硬化して得られる硬化物に機械的強度を付与するための充填剤である。(B)成分は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、一般に硬化性シリコーン組成物に配合し得ることのできる充填剤であり、例えば、沈降シリカ、フュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミニケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機充填剤；シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、シリコーンエラストマー粉体が挙げられる。特に、沈降シリカ、フュームドシリカ等の補強性シリカ；コロイド質炭酸カルシム、カーボンブラック等の増粘性と補強性を付与できる微粒子状充填剤であることが好ましい。

【0016】

上記組成物において、(B)成分の含有量は限定されないが、(A)成分100重量部に対して1～1,000重量部の範囲内であることが好ましく、さらには、5～800重量部の範囲内であることが好ましく、さらには、5～500重量部の範囲内であることが好ましく、さらには、5～200重量部の範囲内であることが好ましく、特に、5～100重量部の範囲内であることが好ましい。特に、(B)成分として、補強性を付与できる微粒子状充填剤を用いる場合には、(A)成分100重量部に対して1～100重量部の範囲内であることが好ましく、特に、1～50重量部の範囲内であることが好ましい。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる硬化物に十分な機械的強度を付与できなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、均一な組成物を調製することが困難となる傾向があるからである。

【0017】

(C)成分は上記組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(C)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示される。また、(C)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の結合位置としては、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が例示される。また、(C)成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合している基としては、前記と同様の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、(C)成分の25℃における粘度は限定されないが、1～100,000 mPa·sの範囲内であることが好ましく、特に、1～10,000 mPa·sの範囲内であることが好ましい。

【0018】

上記組成物において、(C)成分の含有量は上記組成物を硬化させるに十分な量であれば限定されないが、好ましくは、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～10モルの範囲内となる量であり、さらに好ましくは、0.1～5モルの範囲内となる量であり、さらに好ましくは、0.5～5モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、1～5モルの範囲内となる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる硬化物の耐熱性が低下する傾向があるからである。

【0019】

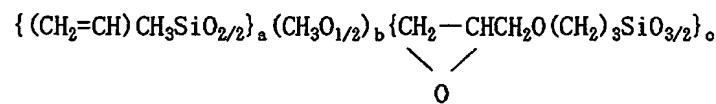
(D)成分は上記組成物に良好な接着性を付与するための接着促進剤である。(D)成分としては、ケイ素原子に結合した加水分解性基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であることが好ましく、特に、同一のケイ素原子に結合した加水分解性基を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。この加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基等のアシロキシ基；イソプロペノキシ基等のアルケノキシ基；ジメチルケトキシム基、メチルエチルケトキシム基等のオキシム基が例示され、アルコキシ基であることが好ま

しく、特に、メトキシ基であることが好ましい。特に、(D)成分としては、トリメトキシ基を有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。また、この有機ケイ素化合物中の加水分解性基以外のケイ素原子に結合している基としては、前記と同様の置換もしくは非置換の一価炭化水素基の他に、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基等のエポキシ基含有一価有機基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示される。各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン、オルガノシロキサン、シラトランが例示される。このオルガノシロキサンの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。

【0020】

このような(D)成分の有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のオルガノシラン；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するオルガノシロキサン、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するオルガノシラントラはオルガノシロキサンと一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するオルガノシロキサンとの混合物、平均単位式：

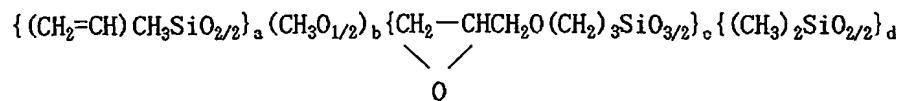
【化1】



(式中、a、b、およびcは正数である。)

で示されるオルガノシロキサン、平均単位式：

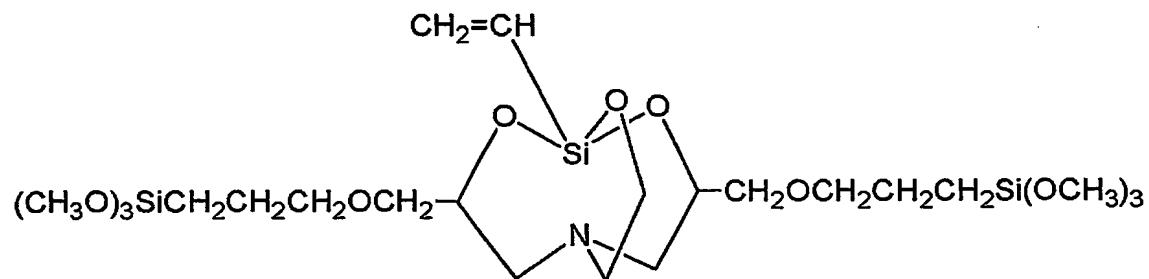
【化2】



(式中、a、b、c、およびdは正数である。)

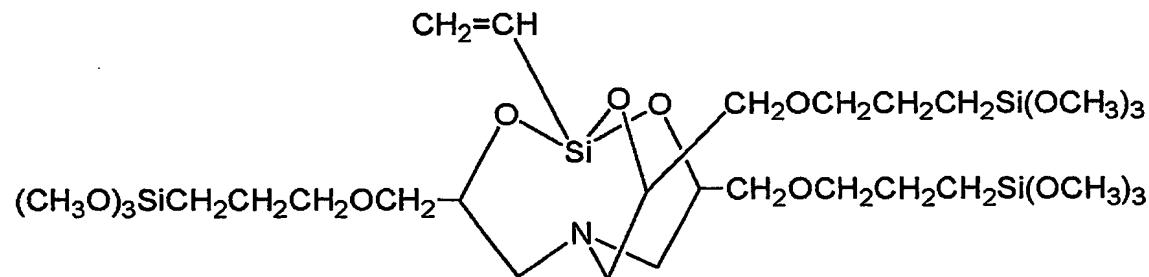
で示されるオルガノシロキサン、式：

【化3】



で示されるシラトラン、式：

【化4】



で示されるシラトランが例示される。

【0021】

上記組成物において、(D)成分の含有量は上記組成物に良好な接着性を付与し得るに十分な量であれば限定されないが、好ましくは、(A)成分100重量部に対して0.01～20重量部の範囲内であり、特に好ましくは、0.1～10重量部の範囲内である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物の接着性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえても得られる組成物の接着性に影響はなく、むしろ、得られる硬化物の機械的特性が低下したりする傾向があるからである。

【0022】

(E)成分は上記組成物の硬化反応を促進するためのヒドロシリル化反応用触媒である。(E)成分としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、硬化反応を著しく促進できることから、特に、白金系触媒であることが好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体；これらの白金系触媒を、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂中に分散もしくはカプセル化した樹脂粉末が例示される。

【0023】

上記組成物において、(E)成分の含有量は上記組成物の硬化反応を促進するに十分な量であれば限定されず、例えば、(E)成分として白金系触媒を用いた場合には、上記組成物に対して、この触媒中の白金金属が重量単位で0.01～1,000 ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.1～500 ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(E)成分の含有量が、上記範囲の下限未満の量であると、得られる組成物の硬化反応が著しく遅くなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえる量であっても、さほど硬化速度には影響がなく、むしろ、得られる硬化物に着色等の問題を生じるおそれがあるからである。

【0024】

また、上記組成物には、その硬化速度を調整するために、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニル基含有オルガノシロキサン；式：

【化5】



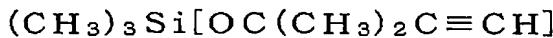
で示されるオルガノシラン、式：

【化6】



で示されるオルガノシラン、式：

【化7】



で示されるオルガノシラン等のアルキンオキシ基含有オルガノシラン；ベンゾトリアゾール等の硬化抑制剤を含有することが好ましい。

【0025】

上記組成物において、この硬化抑制剤の含有量は限定されないが、(A)成分100重量部に対して0.00001～5重量部の範囲内であることが好ましい。これは、硬化抑制剤の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物の硬化速度を調節することが困難となったり、取扱作業性が悪いためであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる恐れがあるからである。

【0026】

さらに、上記組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、その他任意の成分として、一般に硬化性シリコーン組成物に配合し得る染料、顔料、耐熱性付与剤、難燃性付与剤等の添加剤を含有してもよい。

【0027】

上記シート作製用のいずれのヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物についても、それらの硬化速度を調整するには、例えば、上記(C)成分の種類を選択したり、上記(E)成分の種類を選択したり、その含有量を調整したり、上記硬化抑制剤の種類を選択したり、その含有量を調整するとよい。すなわち、上記組成物において、上記(C)成分として、分子鎖末端にケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを用いると、これは分子鎖側鎖にケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンより反応性が高いので、得られる組成物の

硬化が早くなる。また、上記組成物において、上記(E)成分の含有量が大きい程、得られる組成物の硬化が早くなる。また、上記組成物において、上記硬化抑制剤の含有量が多いほど、得られる組成物の硬化は遅くなる。このようにして硬化速度の異なる粘土状硬化性シリコーン組成物を調製することができる。なお、これらの粘土状硬化性シリコーン組成物の硬化速度は、例えば、J I S K 6300に規定の振動式加硫試験機による加硫試験により、同一温度（例えば、130℃、150℃）条件下で測定した90%加硫時間 { $t_c(90)$ } により確認することができる。

【0028】

また、図1では、シートの両面に保護フィルム3、4が密着している。これらの保護フィルムの使用は任意であるが、これら保護フィルムは、シートの表面に塵埃が付着することを防止するため、シートの片面、あるいは両面に密着していることが好ましい。なお、これらの保護フィルムは、シートの使用時には剥がしてしまるものである。これらの保護フィルム3、4は互いに同じものであってもよく、また異なっていてもよい。このような保護フィルムとして、具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂（P E T）、ポリプロピレン樹脂（P P）、ポリエーテルサルファン樹脂（P E S）、三酢酸セルロール樹脂（T A C）等のセルロース樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂等の有機樹脂からなるフィルム；これらの有機樹脂からなるフィルムの表面をフッ素樹脂やその他の有機樹脂で被覆したフィルムが例示される。

【0029】

このシートを調製する方法は限定されないが、例えば、粘土状硬化性シリコーン組成物のトルエンやヘプタン等の有機溶剤溶液を保護フィルム上に塗工し、同様に、前記組成物とは硬化速度の異なる粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を前記とは別の保護フィルム上に塗工した後、これらの粘土状硬化性シリコーン組成物同士を貼り合せる方法、粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を保護フィルム上に塗工し、さらに、前記組成物上に、前記組成物と硬化速度の異なる粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を塗布する方法、前記

組成物をカレンダー加工して保護フィルム上に被覆した後、前記組成物と硬化速度の異なる粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を塗布する方法が挙げられる。

【0030】

次に、本発明の他のシリコーン系接着性シートを詳細に説明する。

このシートを図2に示した。このシートは、片面にシリコーン硬化物層5を有し、他の片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層6を有している。この硬化物層5の厚さは限定されないが、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\sim100\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $1\sim50\mu\text{m}$ である。また、この組成物層6の厚さも限定されないが、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\sim100\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $1\sim50\mu\text{m}$ である。そして、このシートの厚さも限定されないが、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。

【0031】

この硬化物層5は、例えば、ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物、縮合反応硬化性シリコーン組成物、有機過酸化物によるラジカル反応硬化性シリコーン組成物、高エネルギー線硬化性シリコーン組成物等の硬化性シリコーン組成物を硬化して形成されたものであり、好ましくは、ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物を硬化して形成されたものである。この硬化物の性状は限定されず、エラストマー状であることが好ましく、特に、ゴム状であることが好ましい。

【0032】

また、このシートにおいて、粘土状硬化性シリコーン組成物のJIS K 6249に規定の可塑度は限定されないが、 $100\sim800$ の範囲内であることが好ましく、さらには、 $100\sim700$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $100\sim500$ の範囲内であることが好ましい。なお、この可塑度は、JIS K 6249の規定に従って、平行板可塑度計（ウイリアムプラスチメータ）により、試験片（体積 $2\pm0.02\text{cm}^3$ の円筒状物（直径約 16mm 、高さ約 10mm ））に $49\pm0.05\text{N}$ の荷重を3分間かけた際の値である。

【0033】

また、この粘土状硬化性シリコーン組成物を硬化して得られるシリコーン硬化物の性状は限定されず、エラストマー状であることが好ましく、特に、ゴム状であることが好ましい。この硬化性シリコーン組成物は硬化機構が限定されず、ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物、縮合反応硬化性シリコーン組成物、有機過酸化物によるラジカル反応硬化性シリコーン組成物、高エネルギー線硬化性シリコーン組成物が例示され、特に、ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物であることが好ましい。このヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物としては、前記の通りである。

【0034】

また、図2では、シリコーン系接着性シートの両面に保護フィルム7、8が密着している。これらの保護フィルムの使用は任意であるが、これらの保護フィルムは、シートの表面に塵埃が付着することを防止するため、シートの片面、あるいは両面に密着していることが好ましい。なお、これらの保護フィルムは、シートの使用時には剥がしてしまうものである。これらの保護フィルム7、8は互いに同じものであってもよく、また異なっていてもよい。このような保護フィルムとしては、前記と同様のフィルムが例示される。

【0035】

上記のシートを調製する方法は限定されないが、例えば、粘土状硬化性シリコーン組成物のトルエンやヘプタン等の有機溶剤溶液を保護フィルム上に塗工し、同様に、前記組成物とは硬化速度の異なる粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を前記とは別の保護フィルム上に塗工した後、これらの粘土状硬化性シリコーン組成物同士を貼り合せ、次いで一方の粘土状硬化性シリコーン組成物のみを硬化させる方法、硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を保護フィルム上に塗工し、該組成物を硬化させた後、該硬化物上に、粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を塗工する方法、液状硬化性シリコーン組成物を保護フィルム上に塗工し、該組成物を硬化させた後、別の保護フィルムに粘土状硬化性シリコーン組成物のトルエンやヘプタン等の有機溶剤溶液を塗工した後、両者を貼り合せる方法、上記(C)成分あるいは上記(E)成分を保護フィルム上に塗工し、同様に、粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を前記とは別の保護フィル

ム上に塗工した後、前記(C)成分あるいは前記(E)成分と粘土状硬化性シリコーン組成物を貼り合せた後、前記粘土状硬化性シリコーン組成物の片面のみを硬化させる方法、硬化性シリコーン組成物をカレンダー加工により保護フィルム上に被覆し、該組成物を硬化させた後、該硬化物上に、粘土状硬化性シリコーン組成物の有機溶剤溶液を塗工する方法が挙げられる。

【0036】

このような本発明のシリコーン系接着性シートは、平滑な基材と表面に凹凸を有する基材を良好に接着することができ、かつ接着層の厚さを略均一にすることができるので各種の基材の接着性シートとして有用である。特に、本発明のシリコーン系接着性シートを、少なくとも一方の表面に凹凸を有する半導体チップと該チップ取付部の接着剤として用いた場合には、接着層の厚さを略均一とすることができるので、後のワイヤボンディング工程で不都合を生じないという利点がある。このように本発明のシリコーン系接着性シートは、少なくとも一方の表面に凹凸を有する半導体チップを該チップ取付部に接着するための接着剤として好適である。この際、このシートはウランやトリウムの含有量が少ないものが好ましい。また、このシートはナトリウムやカリウム等のアルカリ金属イオンやハロゲンイオンの含有量が少ないものが好ましい。さらに、このシートは低分子シリカ含有量が少ないものが好ましい。

【0037】

次に、本発明の半導体チップと該チップ取付部の接着方法について、図3により詳細に説明する。

この方法は、

①ウェーハ9に接着したシリコーン硬化物層10、該硬化物層10に密着した粘土状硬化性シリコーン組成物層11、該組成物層11に密着した保護フィルム12、および該フィルム12に粘着した粘着シート13からなる積層体をダイシングして半導体チップを作製し、②該チップから前記保護フィルム12および前記粘着シート13を剥離した後、③前記組成物層11を介して前記半導体チップを該チップ取付部に圧着し、次いで④前記組成物層11を硬化することを特徴とする。

【0038】

ウェーハ9に接着したシリコーン硬化物層10、および該硬化物層10に密着した粘土状硬化性シリコーン組成物層11からなる積層体を形成する方法としては、例えば、ウェーハに密着した粘土状硬化性シリコーン組成物(I)層、および該組成物(I)層に密着し、該組成物(I)層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層からなる積層体を、該組成物(II)層を硬化しないようにして前記組成物(I)層を硬化する方法、あるいはウェーハに、シリコーン硬化物層と、該硬化物に密着している粘土状硬化性シリコーン組成物層が積層されているシリコーン系接着性シートの前記硬化物層を、前記粘土状硬化性シリコーン組成物を硬化しないようにして、前記ウェーハに接着させる方法が例示される。なお、これらの方で使用されるシリコーン系接着性シートについては、前記の通りである。

【0039】

次いで、保護フィルム12に粘着シート13を貼り合わせ、ウェーハ9側からダイシングする。この際、前記粘着シート13のほぼ中央部までカットしてもよい。このようにして得られた半導体チップから前記保護フィルム12および前記粘着シート13を剥離した後、粘土状硬化性シリコーン組成物層11を介して半導体チップ取付部に圧着し、次いで前記組成物層11を硬化することにより半導体チップと該チップ取付部を接着することができる。この接着条件は特に限定されないが、例えば、50～250℃の範囲内で加熱することが好ましく、さらには、100～150℃の範囲内で加熱することが好ましい。また、圧着時間については、1秒間～2時間とすることが好ましい。また、圧力については、半導体チップおよび該チップ取付部が損傷しない範囲であれば特に限定されないが、0.3～2.0MPaの範囲内であることが好ましい。

【0040】

次に、本発明の半導体装置について詳細に説明する。

本発明の半導体装置は、上記のシリコーン系接着性シートにより、半導体チップを該チップ取付部に接着したことを特徴とし、この半導体装置としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、モノリシックIC、ハイブリッドIC、L

S I、V L S Iが例示され、C S Pと称されるパッケージも本発明の半導体装置に含まれる。この半導体装置において、シリコーン系接着性シートについては、前記の通りである。また、半導体チップとしては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、モノリシック I C、さらにはハイブリッド I C、L S I、V L S I中の半導体チップ等の半導体チップを搭載した回路基板素子が例示される。また、半導体チップ取付部としては、セラミック、ガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ベークライト樹脂、メラミン樹脂、ガラス繊維強化エポキシ樹脂、ガラス繊維強化B Tレジン等の回路基板、チップキャリア、タブが例示される。また、ボンディングワイヤとしては、金、銅、アルミニウム等の金属細線が例示される。このボンディングワイヤを接続する方法としては、一般に、超音波熱圧着法が用いられる。

【0041】

この半導体装置として、片面に粘土状硬化性シリコーン組成物(I)層を有し、他の片面に前記組成物(I)層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層を有するシリコーン系接着性シートにより、半導体チップを該チップ取付部に接着した場合には、(i)前記組成物(I)層を半導体チップに接触した状態で、前記組成物(II)層を硬化させないようにして前記組成物(I)層を硬化し、次いで、前記組成物(II)層を半導体チップ取付部に接触した状態で硬化した半導体装置、または(ii)前記組成物(I)層を半導体チップ取付部に接触した状態で、前記組成物(II)層を硬化しないようにして前記組成物(I)層を硬化し、次いで、前記組成物(II)層を半導体チップに接触した状態で硬化した半導体装置が例示される。

【0042】

この半導体チップあるいは該チップ取付部へのシリコーン系接着性シートの接着条件は特に限定されないが、例えば、50～250℃の範囲内で加熱することが好ましく、さらには、100～150℃の範囲内で加熱することが好ましい。また、圧着時間については、1秒間～2時間であることが好ましい。また、圧力については、半導体チップおよび該チップ取付部が損傷しない範囲であれば特に限定されないが、0.3～2.0 MPaの範囲内であることが好ましい。

【0043】

特に、上記(i)の半導体装置では、粘土状硬化性シリコーン組成物(I)層を半導体チップに接着しているが、該半導体チップの表面は平滑であっても、また凹凸であってもよい。この際、上記の接着条件において、粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層を硬化しない条件で前記硬化物(I)層を硬化する必要がある。その後、粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層を半導体チップ取付部に接着させるが、該取付部の表面は平滑であってもよく、また凹凸であってもよい。次いで、上記の接着条件で前記組成物(II)層を硬化させることにより接着することができる。

【0044】

また、上記(ii)の半導体装置では、粘土状硬化性シリコーン組成物(I)層を半導体チップ取付部に接着しているが、該チップ取付部の表面は平滑であっても、また凹凸であってもよい。この際、上記の接着条件において、粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層を硬化しない条件で前記硬化物(I)層を硬化させる必要がある。その後、粘土状硬化性シリコーン組成物(II)層を半導体チップに接着させるが、該チップの表面は平滑であってもよく、また凹凸であってもよい。次いで、上記の接着条件で前記組成物(II)層を硬化させることにより接着することができる。

【0045】

また、この半導体装置として、片面にシリコーン硬化物層を有し、他の片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するシリコーン系接着性シートにより、半導体チップを該チップ取付部に接着した場合には、(iii)前記硬化物層を半導体チップに接触した状態で、前記組成物層を硬化しないようにして前記硬化物層を接着し、次いで、前記組成物層を半導体チップ取付部に接触した状態で硬化してなる半導体装置、または(iv)前記硬化物層を半導体チップ取付部に接触した状態で、前記組成物層を硬化しないようにして前記硬化物層を接着し、次いで、前記組成物層を半導体チップに接触した状態で硬化してなる半導体装置が例示される。

【0046】

この半導体チップあるいは該チップ取付部へのシリコーン系接着性シートの接着条件は特に限定されないが、例えば、50～250℃の範囲内で加熱することが好ましく、さらには、100～150℃の範囲内で加熱することが好ましい。また、圧着時間については、1秒間～2時間であることが好ましい。また、圧力については、半導体チップおよび該チップ取付部が損傷しない範囲であれば特に限定されないが、0.3～2.0 MPaの範囲内であることが好ましい。

【0047】

特に、上記(iii)の半導体装置では、シリコーン硬化物層を半導体チップに接着しているため、該半導体チップは平滑な面を有するものであることが必要であり、上記の接着条件において、粘土状硬化性シリコーン組成物層を硬化しない条件で前記硬化物層を接着する必要がある。その後、粘土状硬化性シリコーン組成物層を半導体チップ取付部に接着させているが、該チップ取付部は表面に凹凸があるものが好ましい。次いで、上記の接着条件で前記組成物を硬化させることにより接着することができる。

【0048】

また、上記(iv)の半導体装置では、シリコーン硬化物層を半導体チップ取付部に接着するため、該チップ取付部は平滑な面を有するものであることが必要であり、上記の接着条件において、粘土状硬化性シリコーン組成物層を硬化しない条件で前記硬化物層を接着する必要がある。その後、粘土状硬化性シリコーン組成物層を半導体チップに接着させているが、該チップは表面に凹凸があるものが好ましい。次いで、上記の接着条件で前記組成物を硬化させることにより接着することができる。

【0049】

【実施例】

本発明のシリコーン系接着性シート、半導体チップと該チップ取付部の接着方法、および半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度は25℃における値である。また、粘土状硬化性シリコーン組成物の可塑度は、JIS K 6249の規定に従って、平行板可塑度計（ウイリアムプラスチメータ）により、試験片（体積2±0.02 cm³の円筒状物（直径約16mm、高さ

約10mm) に49±0.05Nの荷重を3分間かけた際の値とした。また、粘土状硬化性シリコーン組成物の硬化速度は、JIS K 6300に規定の振動式加硫試験機による加硫試験により、同一温度(130℃、または150℃)条件下で測定した90%加硫時間{ $t_c(90)$ }により示した。さらに、シリコーン硬化物の硬さはJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータにより測定した。

【0050】

[参考例1]

ニーダーミキサーにより、ジメチルシロキサン単位99.85モル%とメチルビニルシロキサン単位0.15モル%からなる、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム(重量平均分子量=370,000)100重量部、粘度60mPa·sの分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー10.0重量部、およびフェームドシリカ(日本エロジル株式会社製の商品名AEROSIL 200; BET比表面積200m²/g)40重量部を加熱混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【0051】

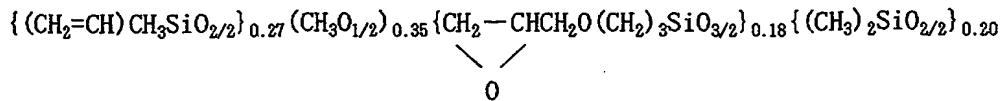
次に、2ロールミルにより、上記のシリコーンゴムベース100重量部、粘度30mPa·sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン0.8重量部上記シリコーンゴムベースに含まれている分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム中のビニル基1モルに対して、このメチルハイドロジエンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が3.1モルとなる量)、硬化抑制剤として、式：

【化8】



で示されるオルガノシラン0.05重量部、および接着促進剤として、平均単位式：

【化9】



で示されるオルガノシロキサン1.0重量部を均一に混合した後、さらに、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（本組成物において、錯体中の白金金属が重量単位で20 ppmとなる量）を混合して粘土状シリコーンゴム組成物（I）を調製した。

【0052】

この粘土状シリコーンゴム組成物（I）の可塑度は240であった。また、この粘土状シリコーンゴム組成物（I）の硬化速度について、JIS K 6300に規定の $t_c(90)$ は、130°Cで2.5分であり、150°Cで1分であった。また、硬化して得られるシリコーンゴムの硬さは60であった。

【0053】

次に、セパラブルフラスコ中で、上記の粘土状シリコーンゴム組成物（I）20重量部およびトルエン80重量部を攪拌して、粘度が3,500 mPa·s である粘土状シリコーンゴム組成物（I）のトルエン溶液を調製した。

【0054】

[参考例2]

ニーダーミキサーにより、ジメチルシロキサン単位99.85モル%とメチルビニルシロキサン単位0.15モル%からなる、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム（重量平均分子量=370,000）100重量部、粘度60 mPa·s の分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー10.0重量部、およびフェームドシリカ（日本エアロジル株式会社製の商品名AEROSIL 200； BET比表面積200 m²/g）40重量部を加熱混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【0055】

次に、2ロールミルにより、上記のシリコーンゴムベース100重量部、粘度30 mPa·s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポ

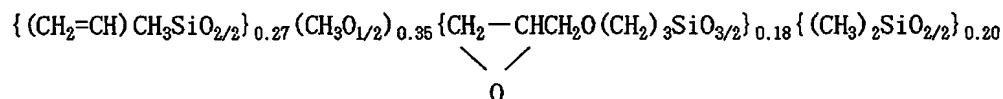
リシロキサン0.8重量部（上記シリコーンゴムベースに含まれている分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム中のビニル基1モルに対して、このメチルハイドロジエンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が3.1モルとなる量）、硬化抑制剤として、式：

【化10】



で示されるオルガノシラン0.2重量部、および接着促進剤として、平均単位式：

【化11】



で示されるオルガノシロキサン1.0重量部を均一に混合した後、さらに、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（本組成物において、錯体中の白金金属が重量単位で20ppmとなる量）を混合して粘土状シリコーンゴム組成物(II)を調製した。

【0056】

この粘土状シリコーンゴム組成物(II)の可塑度は240であった。また、この粘土状シリコーンゴム組成物(II)の硬化速度について、JIS K 6300に規定の $t_c(90)$ は、130℃で40分であり、150℃で10分であった。また、硬化して得られるシリコーンゴムの硬さは60であった。

【0057】

次に、セパラブルフラスコ中で、上記の粘土状シリコーンゴム組成物(II)20重量部およびトルエン80重量部を攪拌して、粘度が3,500mPa·sである粘土状シリコーンゴム組成物(II)のトルエン溶液を調製した。

【0058】

[実施例1]

参考例2で調製した粘土状シリコーンゴム組成物(II)のトルエン溶液をポリエ

ーテルサルファン樹脂フィルムの上にスクレーパーを用いて $25\mu\text{m}$ の厚さに塗工し、室温で2時間風乾した後、 150°C で30分間加熱することにより粘土状シリコーンゴム組成物(II)を硬化させて、ポリエーテルサルファン樹脂フィルムに密着した、厚さ $5\mu\text{m}$ のシリコーンゴムシートを作製した。

【0059】

次に、このシリコーンゴムシートの上に参考例2で調製した粘土状シリコーンゴム組成物(II)のトルエン溶液をスクレーパーを用いて $225\mu\text{m}$ の厚さに塗工し、室温で2時間風乾した。乾燥後のシリコーンゴムシートと粘土状シリコーンゴム組成物層の合計厚さは $50\mu\text{m}$ であった。次に、粘土状シリコーンゴム組成物層の表面にポリエーテルサルファン樹脂フィルムをゴムローラにより密着させて、図2で示される、シリコーンゴム層と粘土状シリコーンゴム組成物層が積層され、両面に保護フィルムとしてポリエーテルサルファン樹脂フィルムが密着しているシリコーン系接着性シートを作製した。

【0060】

このシリコーン系接着性シートを 10mm 角に切り取り、シリコーンゴム層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離した後、 10mm 角のシリコンチップを 1.0 MPa の圧力で 190°C 、1秒間圧着し、次いで、粘土状シリコーンゴム組成物層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、凹凸が $20\mu\text{m}$ であるガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の配線面に 1.0 MPa の圧力で 190°C 、1秒間圧着した後、さらに 150°C 、60分間加熱して粘土状シリコーンゴム組成物を硬化することによりデバイスを作製した。

【0061】

このデバイスの合計厚さを測定し、シリコンチップとガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の厚さを差し引くことによりチップの四隅のシリコーン接着剤層の厚さを測定したところ、シリコーン接着剤層の厚さはすべて $48\mu\text{m}$ であり、ばらつきはなかった。また、シリコンチップを上方に引き剥がして接着性を確認したところ、シリコーン接着剤層が凝集破壊し、接着性が良好な事が確認された。

【0062】

次に、上記デバイスに、直径 $30\mu\text{m}$ の金ワイヤを超音波熱圧着によりポンデ

イングして、図4で示される半導体装置を作製した。この半導体装置30個を一50℃で30分間放置した後、直ちに150℃で30分間放置することを1サイクルとするヒートサイクル試験して、上記デバイスの導通不良率を評価した。その結果を表1に示した。

【0063】

[実施例2]

参考例1で調製した粘土状シリコーンゴム組成物(I)のトルエン溶液を上記とは別のポリエーテルサルファン樹脂フィルムの上にスクラーパーを用いて50μmの厚さに塗工し、室温で2時間風乾した。乾燥後の粘土状シリコーンゴム組成物(I)層の厚さは5μmであった。

【0064】

また、参考例2で調製した粘土状シリコーンゴム組成物(II)のトルエン溶液をポリエーテルサルファン樹脂フィルムの上にスクラーパーを用いて225μmの厚さに塗工し、室温で2時間風乾した。乾燥後の粘土状シリコーンゴム組成物(II)層の厚さは45μmであった。

【0065】

次に、粘土状シリコーンゴム組成物(I)層と粘土状シリコーンゴム組成物(II)層を貼り合わせ、図1で示される、両面にポリエーテルサルファン樹脂フィルムを密着している2層の粘土状シリコーンゴム組成物からなるシリコーン系接着性シートを作製した。

【0066】

このシリコーン系接着性シートを10mm角に切り取り、粘土状シリコーンゴム組成物(I)層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、10mm角のシリコンチップを1.0MPaの圧力で150℃、2分間圧着することにより粘土状シリコーンゴム組成物(I)層を硬化させ、次いで、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、凹凸が20μmであるガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の配線面に1.0MPaの圧力で190℃、1秒間圧着した後、さらに150℃、60分間加熱して粘土状シリコーンゴム組成物(II)層を硬化させることによりデバイスを作製

した。

【0067】

このデバイスの合計厚さを測定し、チップとガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の厚さを差し引くことにより、チップの四隅のシリコーン接着剤層の厚さを測定したところ、シリコーン接着剤層の厚さはすべて $48\mu\text{m}$ であり、ばらつきはなかった。また、シリコンチップを上方に引き剥がして接着性を確認したところ、シリコーン接着剤層が凝集破壊し、接着性が良好な事が確認された。

【0068】

次に、上記デバイスに、直径 $30\mu\text{m}$ の金ワイヤを超音波熱圧着によりポンディングして、図4で示される半導体装置を作製した。この半導体装置30個を一 50°C で30分間放置した後、直ちに 150°C で30分間放置することを1サイクルとするヒートサイクル試験して、上記デバイスの導通不良率を評価した。その結果を表1に示した。

【0069】

[実施例3]

実施例2で作製したシリコーン系接着性シートを 130°C 、10分間加熱することにより粘土状シリコーンゴム組成物(I)層のみを硬化させ、図2で示される、シリコーンゴム層と粘土状シリコーンゴム組成物(II)層とが積層され、両面にポリエーテルサルファン樹脂フィルムが保護フィルムとして密着しているシリコーン系接着性シートを作製した。

【0070】

このシリコーン系接着性シートを 10mm 角に切り取り、シリコーンゴム層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、 10mm 角のシリコンチップを 1.0 MPa の圧力で 190°C 、1秒間圧着し、次いで、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、凹凸が $20\mu\text{m}$ であるガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の配線面に 1.0 MPa の圧力で 190°C 、1秒間圧着した後、 150°C 、60分間加熱して粘土状シリコーンゴム組成物(II)層を硬化させることによりデバイスを作製した。

【0071】

このデバイスの合計厚さを測定し、チップとガラス纖維強化エポキシ樹脂製基板の厚さを差し引くことにより、チップの四隅のシリコーン接着剤層の厚さを測定したところ、シリコーン接着剤層の厚さはすべて $48\mu\text{m}$ であり、ばらつきはなかった。また、シリコンチップを上方に引き剥がして接着性を確認したところ、シリコーン接着剤層が凝集破壊し、接着性が良好な事が確認された。

【0072】

次に、上記デバイスに、直径 $30\mu\text{m}$ の金ワイヤを超音波熱圧着によりボンディングして、図4で示される半導体装置を作製した。この半導体装置30個を一 50°C で30分間放置した後、直ちに 150°C で30分間放置することを1サイクルとするヒートサイクル試験して、上記デバイスの導通不良率を評価した。その結果を表1に示した。

【0073】

[実施例4]

厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエーテルサルファン樹脂フィルムに、白金金属として重量単位で 500ppm 含有する白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液を、ガーゼを用いて塗布し、室温で2時間放置して風乾させた。

【0074】

参考例2で調製した粘土状シリコーンゴム組成物(II)のトルエン溶液をポリエーテルサルファン樹脂フィルムの上にスクレーバーを用いて $250\mu\text{m}$ の厚さに塗工し、室温で2時間風乾した。乾燥後の粘土状シリコーンゴム組成物(II)層の厚さは $50\mu\text{m}$ であった。

【0075】

次に、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層と白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を塗布した面を貼り合わせ、両面にポリエーテルサルファン樹脂フィルムを密着している粘土状シリコーンゴム組成物からなる粘土状シリコーン系接着性シートを作製し、次いで、これを 130°C 、10分間加熱することにより、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層の白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体と接触した面のみを硬化させ、シリコーンゴム層と粘土

状シリコーンゴム組成物層が積層され、両面にポリエーテルサルファン樹脂フィルムを保護フィルムとして密着している粘土状シリコーン系接着性シートを作製した。シリコーン層は、粘土状層側から30μm程度、粘土状を保っていた。

【0076】

この粘土状シリコーン系接着性シートを10mm角に切り取り、シリコーンゴム層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、10mm角のシリコンチップを1.0MPaの圧力で190℃、1秒間圧着し、次いで、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、凹凸が20μmであるガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の配線面に1.0MPaの圧力で190℃、1秒間圧着した後、さらに150℃、60分間加熱して粘土状シリコーンゴム組成物(II)層を硬化させることによりデバイスを作製した。

【0077】

このデバイスの合計厚さを測定し、チップとガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の厚さを差し引くことにより、チップの四隅のシリコーン接着剤層の厚さを測定したところ、シリコーン接着剤層の厚さはすべて48μmであり、ばらつきはなかった。また、シリコンチップを上方に引き剥がして接着性を確認したところ、シリコーン接着剤層が凝集破壊し、接着性が良好な事が確認された。

【0078】

次に、上記デバイスに、直径30μmの金ワイヤを超音波熱圧着によりボンディングして半導体装置を作製した。この半導体装置30個を-50℃で30分間放置した後、直ちに150℃で30分間放置することを1サイクルとするヒートサイクル試験して、上記デバイスの導通不良率を評価した。その結果を表1に示した。

【0079】

【実施例5】

厚さ50μmのポリエーテルサルファン樹脂フィルムに、平均単位式：

$$[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/4}]_{0.6}(\text{SiO}_2)_{0.4}$$

 からなるオルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=0.97重

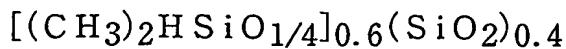
量%) のトルエン溶液 (固形分 10 重量%) を、ガーゼを用いて塗布し、室温で 2 時間放置して風乾させた。

【0080】

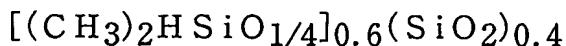
参考例 2 で調製した粘土状シリコーンゴム組成物(II)層のトルエン溶液をポリエーテルサルファン樹脂フィルムの上にスクレーパーを用いて 250 μm の厚さに塗工し、室温で 2 時間風乾した。乾燥後の粘土状シリコーンゴム組成物(II)層の厚さは 50 μm であった。

【0081】

次に、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層と平均単位式：



からなるオルガノポリシロキサンを塗布した面を貼り合わせ、両面にポリエーテルサルファン樹脂フィルムを密着している粘土状シリコーンゴム組成物からなるシリコーン系接着性シートを作製し、次いで、これを 130 °C、10 分間加熱することにより、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層の平均単位式：



からなるオルガノポリシロキサンと接触した面のみを硬化させ、図 2 で示される、シリコーンゴム層と粘土状シリコーンゴム組成物層が積層され、両面にポリエーテルサルファン樹脂フィルムを保護フィルムとして密着している粘土状シリコーン系接着性シートを作製した。シリコーン層は、粘土層側から 30 μm 程度、粘土状を保っていた。

【0082】

この粘土状シリコーン系接着性シートを 10 mm 角に切り取り、シリコーンゴム層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、10 mm 角のシリコンチップを 1.0 MPa の圧力で 190 °C、1 秒間圧着し、次いで、粘土状シリコーンゴム組成物(II)層に密着しているポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、凹凸が 20 μm であるガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の配線面に 1.0 MPa の圧力で 190 °C、1 秒間圧着した後、さらに 150 °C、60 分間加熱して粘土状シリコーンゴム組成物(II)層を硬化させることによりデバイスを作製した。

【0083】

このデバイスの合計厚さを測定し、チップとガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の厚さを差し引くことにより、チップの四隅のシリコーン接着剤層の厚さを測定したところ、シリコーン接着剤層の厚さはすべて $48\mu\text{m}$ であり、ばらつきはなかった。また、シリコンチップを上方に引き剥がして接着性を確認したところ、シリコーン接着剤層が凝集破壊し、接着性が良好な事が確認された。

【0084】

次に、上記デバイスに、直径 $30\mu\text{m}$ の金ワイヤを超音波熱圧着によりボンディングして半導体装置を作製した。この半導体装置30個を -50°C で30分間放置した後、直ちに 150°C で30分間放置することを1サイクルとするヒートサイクル試験して、上記デバイスの導通不良率を評価した。その結果を表1に示した。

【0085】**[実施例6]**

実施例2で調製した、粘土状シリコーンゴム組成物(I)層と粘土状シリコーンゴム組成物(II)層が積層されており、両面に保護フィルムが密着しているシリコーン系接着性シートの粘土状シリコーンゴム組成物(I)層の保護フィルムを剥がし、ダイシング前の4インチのシリコンウェーハにゴムローラを用いて密着させた。次に、これを 130°C で10分間加熱し、粘土状シリコーンゴム組成物(I)層のみを硬化させた。

【0086】

次に、シリコンウェーハに接着しているシリコーン系接着性シートに密着している保護フィルムに、厚さ $90\mu\text{m}$ の粘着シートを貼り付け、株式会社ディスコ製のダイシングソーDAD340を用いて、10mm角にダイシングした。その際、粘着シートの下面程 $60\mu\text{m}$ 程を切り残した。

【0087】

ダイシングした半導体チップを粘着シートを用いてピックアップすると、保護フィルムは粘着シート側に残った。この半導体チップに接着しているシリコーン系接着性シートを、凹凸が $20\mu\text{m}$ であるガラス繊維強化エポキシ樹脂製基板の

配線面に1.0 MPaの圧力で、室温下、1秒間圧着した後、さらに150℃、60分間加熱して粘土状シリコーンゴム組成物層を硬化させることによりデバイスを作製した。

【0088】

このデバイスの合計厚さを測定し、チップとガラス繊維強化工ポキシ樹脂製基板の厚さを差し引くことにより、チップの四隅のシリコーン接着剤層の厚さを測定したところ、シリコーン接着剤層の厚さはすべて48μmであり、ばらつきはなかった。また、シリコンチップを上方に引き剥がして接着性を確認したところ、シリコーン接着剤層が凝集破壊し、接着性が良好な事が確認された。

【0089】

次に、上記デバイスに、直径30μmの金ワイヤを超音波熱圧着によりポンディングして、図4で示される半導体装置を作製した。この半導体装置30個を-50℃で30分間放置した後、直ちに150℃で30分間放置することを1サイクルとするヒートサイクル試験して、上記デバイスの導通不良率を評価した。その結果を表1に示した。

【0090】

[比較例1]

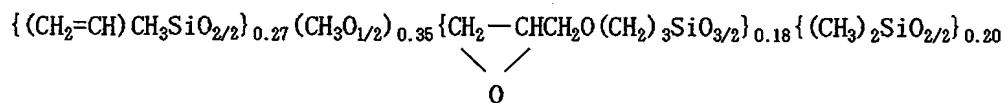
ロスミキサーにより、粘度40,000mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量=0.08重量%）72重量部、粘度6,000mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ビニル基の含有量=0.84重量%）15重量部、水1.5重量部、ヘキサメチルジシラザン3重量部、およびフュームドシリカ（日本エロジル株式会社製の商品名AEROSIL 200；BET比表面積200m²/g）10重量部を室温で1時間混合した後、減圧下、170℃で2時間加熱混合した。その後、室温まで冷却して半透明ペースト状のシリコーンゴムベースを調製した。

【0091】

次に、上記のシリコーンゴムベース100重量部、粘度5mPa·sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロ

キサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.7 重量%）3 重量部（上記のシリコーンゴムベース中に含まれている分子鎖両末端ジメチルビニルシリキシ基封鎖ジメチルポリシリコキサン中と分子鎖両末端ジメチルビニルシリキシ基封鎖ジメチルシリコキサン・メチルビニルシリコキサン共重合体中のビニル基 1 モルに対して、この分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコキサン・メチルハイドロジエンシリコキサン共重合体中のケイ素原子結合水素原子が 3.0 モルとなる量）、硬化抑制剤として 3-フェニル-1-プチニ-3-オール 0.01 重量部、および接着促進剤として、平均単位式：

【化 1 2】



で示されるオルガノポリシロキサン 1.0 重量部を均一に混合した後、さらに、白金の 1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の 1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（本組成物において、錯体中の白金金属が重量単位で 5 ppm となる量）を混合して、粘度 70,000 mPa·s のシリコーンゴム組成物(III)を調製した。

[0092]

このシリコーンゴム組成物を、厚さ 50 μm のポリエーテルサルホン樹脂フィルムの間にはさみ、クリアランスを調整したステンレス製の 2 本ロールにより、上記のシリコーンゴム組成物の厚さを 50 μm とした状態で、80 °C の熱風循環式オープン中で 30 分間加熱することにより硬化させてシリコーン系接着性シートを調製した。

[0093]

このシリコーン系接着性シートを10mm角に切り取り、ポリエーテルサルファン樹脂フィルムを1枚剥離し、10mm角のシリコンチップを1.0 MPaの圧力で190°C、1秒間圧着し、ついで、反対側のポリエーテルサルファン樹脂フィルムを剥離し、凹凸が20 μmであるガラス纖維強化工ボキシ樹脂製基板の配線面に1.0 MPaの圧力で190°C、1秒間圧着した後、さらに150°C、60分間加熱してデバイスを作製した。このデバイスについて、シリコンチップを上

方に引き剥がして接着性を確認したところ、シリコーン接着剤層とガラス繊維強化ポキシ樹脂製基板の配線面が界面剥離した。そのため、上記デバイスをワイヤボンディングしなかった。

【0094】

【表1】

項目	区分	実施例					
		1	2	3	4	5	6
導通不良率 （%）	100 サイクル	0	0	0	0	0	0
	500 サイクル	0	0	0	0	0	0
	1000 サイクル	0	0	0	0	0	0

【0095】

【発明の効果】

本発明のシリコーン系接着性シートは、平滑な基材と表面に凹凸を有する基材を良好に接着することができ、かつ接着層の厚さを略均一にすることができるという特徴がある。特に、本発明のシリコーン系接着性シートは、少なくとも一方の表面に凹凸を有する半導体チップと該チップ取付部の接着に好適である。また、本発明の半導体チップと該チップ取付部の接着方法は、半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があっても、これらを良好に接着することができるという特徴がある。また、本発明の半導体装置は、半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があっても、これらが良好に接着され、信頼性が優れるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例2で作製した、本発明のシリコーン系接着性シートの断面図である。

【図2】 実施例1、および実施例3～5で作製した、本発明のシリコーン

系接着性シートの断面図である。

【図3】 本発明の半導体チップを該チップ取付部に接着する方法に係る実施例6において作製した、一部をダイシングしたウェーハの断面図である。

【図4】 実施例1～6で作製した、本発明の半導体装置の断面図である。

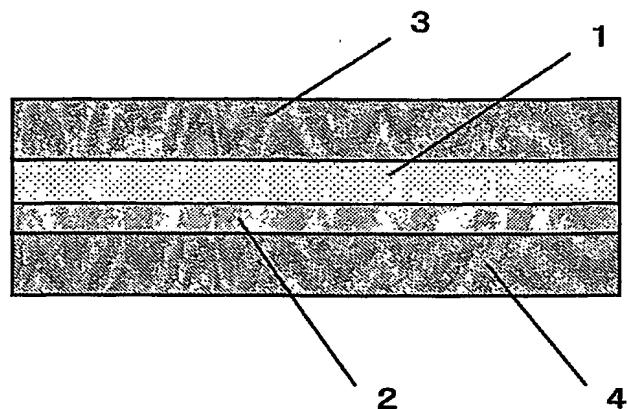
【符号の説明】

- 1 粘土状硬化性シリコーン組成物層
- 2 粘土状硬化性シリコーン組成物層
- 3 保護フィルム
- 4 保護フィルム
- 5 シリコーン硬化物層
- 6 粘土状硬化性シリコーン組成物層
- 7 保護フィルム
- 8 保護フィルム
- 9 ウェーハ
- 10 シリコーン硬化物層
- 11 粘土状硬化性シリコーン組成物層
- 12 保護フィルム
- 13 粘着シート
- 14 半導体チップ
- 15 シリコーン硬化物層
- 16 シリコーン硬化物層
- 17 半導体チップ取付部
- 18 ボンディングワイヤ

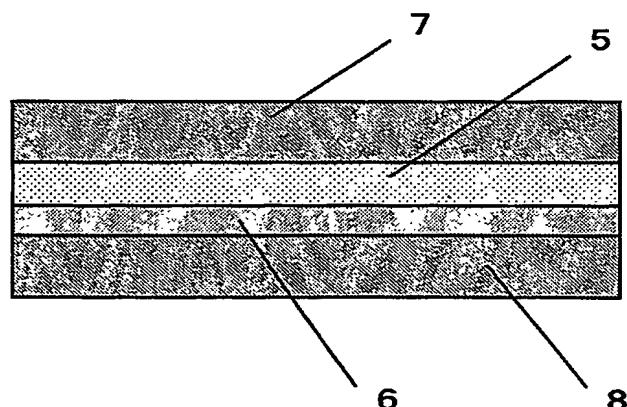
【書類名】

図面

【図1】

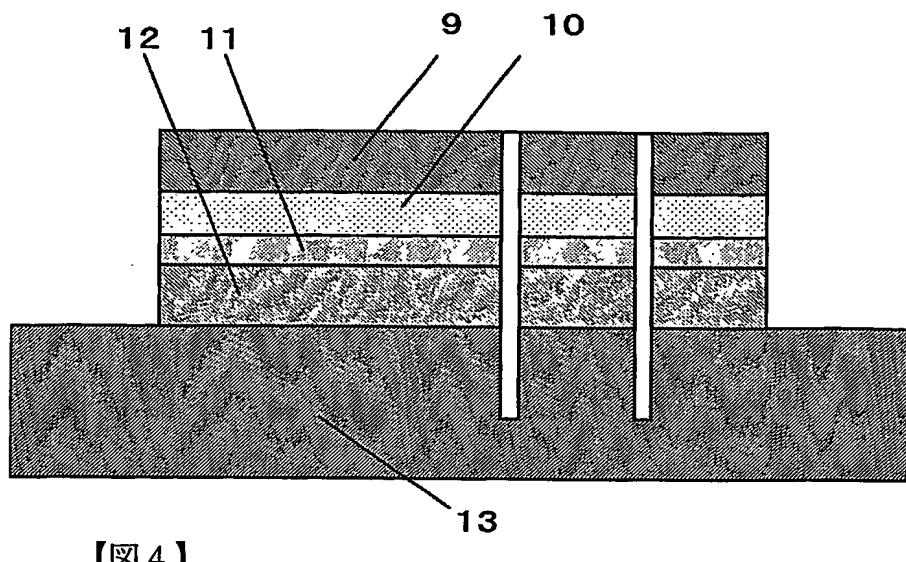


【図2】

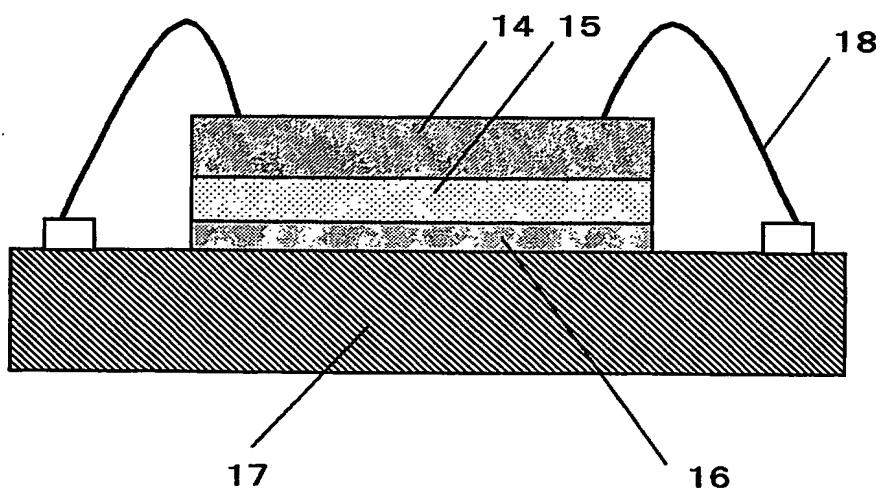


Rest Available Conv

【図3】



【図4】



Best Available Copy

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平滑な基材と表面に凹凸を有する基材を良好に接着することができ、かつ接着層の厚さを略均一にすることができるシリコーン系接着性シート、半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があつても、これらを良好に接着することができる半導体チップと該チップ取付部の接着方法、および半導体チップと該チップ取付部の少なくとも一方の表面に凹凸があつても、これらが良好に接着され、信頼性が優れる半導体装置を提供する。

【解決手段】 片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有し、他の片面に前記組成物層に比べて硬化の遅い粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するか、または片面にシリコーン硬化物層を有し、他の片面に粘土状硬化性シリコーン組成物層を有するシリコーン系接着性シート、上記シートを用いて半導体チップと該チップ取付部を接着する方法、上記シートにより半導体チップを該チップ取付部に接着してなる半導体装置。

【選択図】

図 1

認定・付力口青幸良

特許出願の番号 特願2002-205869
受付番号 50201034785
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成14年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月15日

次頁無

特願2002-205869

出願人履歴情報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日 1990年 8月23日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

2. 変更年月日 1996年10月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社